



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : D01F 6/82, 6/86, D02G 1/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/23101 (43) Date de publication internationale: 13 octobre 1994 (13.10.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00361 (22) Date de dépôt international: 30 mars 1994 (30.03.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/04094 1er avril 1993 (01.04.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): NYLSTAR S.A. [FR/FR]; 129, rue Servient, F-69003 Lyon (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BARTHELEMY, Pascal [FR/FR]; 143, rue Sully, F-69006 Lyon (FR). COQUARD, Jean [FR/FR]; Route du Crest - La Morelière, F-69290 Grezieu-la-Varenne (FR). RATTAGGI, Francis [FR/FR]; 10, rue de l'Oasis, F-69600 Oullins (FR). (74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-CARRIERES, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: CA, CZ, JP, KR, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME (54) Titre: FILS TEXTURES EN MATIERE SYNTHETIQUE, ET SURFACES TEXTILES CONTENANT UN DE CES FILS (57) Abstract <p>Synthetic yarns made from a copolymer including thermoplastic and elastomeric units. The thermoplastic units are polyamide and/or polyester units whereas the elastomeric units are polyethylene glycol units. The resulting yarns may be textured and used to produce fabric surfaces with special properties such as a soft feel comparable to that of fabric surfaces made from natural or artificial yarns.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des fils en matière synthétique réalisés à partir d'un copolymère comprenant des motifs à caractère thermoplastique et des motifs à caractère élastomère. Les motifs à caractère thermoplastique sont des motifs type polyamide et/ou polyester tandis que les motifs à caractère élastomère sont des motifs type polyéthylène glycol. Les fils obtenus peuvent être texturés et être utilisés pour la confection de surfaces textiles présentant des propriétés particulières telles qu'un toucher doux comparable aux surfaces textiles obtenues avec des fils en matière naturelle ou artificielle.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

FILS TEXTURES EN MATIERE SYNTHETIQUE, ET SURFACES TEXTILES
CONTENANT UN DE CES FILS

L'invention concerne des fils en matière synthétique et des surfaces textiles
5 à toucher doux voisin des matières naturelles obtenues par notamment tissage, tricotage de ces fils.

Elle se rapporte plus particulièrement à des fils texturés obtenus par
texturation de fils à base de copolymères comprenant des motifs à caractère
thermoplastique et des motifs à caractère élastomère, et à des surfaces textiles obtenues
10 notamment par tricotage, tissage d'au moins ces fils texturés, présentant un aspect et un toucher nouveau, voisin des matières naturelles.

On connaît, notamment par les brevets français n° 2270021 et 2378058 des
copolymères séquencés polyétherestéramides obtenus par réaction d'un oligomère
polyamide à terminaisons acides avec un polyétherdiol. Des procédés de préparation de ces
15 polymères sont également décrits dans les brevets français 2410947, 2413417 et 2447941.

Il a également été décrit dans le brevet français n° 2368516 des
compositions ou poudres à mouler à base de polyétheramide obtenu par action d'un
oligomère polyamide à terminaisons acides avec un polyoxyalkylène diamine.

Par les brevets français n° 2328060 et 2364982, il est également connu
20 l'utilisation des copolyétherestéramides tels que décrits ci-dessus pour l'obtention de fils ou filaments par filage en milieu fondu et étirage des fils et filaments ainsi obtenus. Ces fils ou filaments présentent des propriétés antistatiques.

Toutefois, les conditions de filage décrites sont très éloignées des conditions
actuelles et industrielles de filage. Ainsi, la vitesse de filage décrite est de 70 m/minute,
25 tandis que les vitesses de filage minimale utilisées actuellement dans une exploitation industrielle sont d'au moins 2000 m/minute. Ces conditions de filage ont une influence importante sur les propriétés et la structure du filament.

On connaît également des copolymères polyétherester obtenus à partir d'un
diacide tel que les acides téréphtaliques et/ou isophtaliques, un diol tel que l'éthylène glycol
30 et/ou le butanediol, et un polyalkylèneéther glycol. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français n° 2218354 et 2233369. Ces polymères sont utilisés pour la réalisation de pièces moulées.

Un des buts de la présente invention est de proposer des fils texturés
permettant la conception de surface textile ayant un aspect et un toucher particulier, se
35 rapprochant de celui des matières naturelles.

A cet effet, l'invention propose un fil texturé en matière synthétique caractérisé en ce qu'il est obtenu par texturation d'un fil plat réalisé à partir d'une composition comprenant au moins un copolymère constitué d'au moins un motif à caractère élastomère et d'au moins un motif à caractère thermoplastique, le pourcentage en poids de motif élastomère étant compris entre 10 et 40 %, celui en motif thermoplastique étant
5 compris entre 90 et 60 %, et en ce qu'il présente un rapport entre son diamètre maximum apparent et son diamètre moyen apparent compris entre 1 et 2,5, de préférence inférieur à 2.

Selon une caractéristique de l'invention, ce fil est obtenu par texturation d'un
10 fil plat de structure amorphe, la cristallisation de la matière synthétique étant provoquée par l'étirage appliqué à celui-ci dans le procédé de texturation. Par structure amorphe, il faut comprendre que la matière synthétique, plus particulièrement le copolymère, est très majoritairement sous une forme amorphe c'est à dire que la phase cristalline représente un pourcentage pondéral au plus égale à 5 % de la masse de matière synthétique.

15 Le fil plat est obtenu par filage de la matière synthétique à une vitesse suffisante, et si nécessaire avec un étirage subséquent pour obtenir un fil amorphe ou ayant un degré de cristallinité faible (inférieur à 5%), avec une orientation élevée.

Les vitesses de filage peuvent être comprises entre 1000 m/min. et 5000 m/min. L'étirage subséquent peut être un étirage à froid ou à chaud, intégré au
20 procédé de filage ou non.

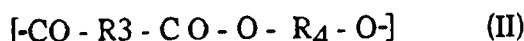
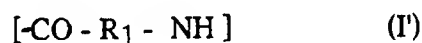
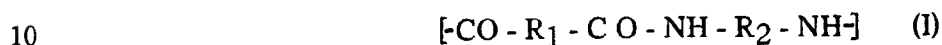
Selon une autre caractéristique de l'invention, Le pourcentage en poids de motif élastomère est avantageusement compris entre 15 et 30 %, celui en motif thermoplastique étant avantageusement compris entre 85 et 70 %.

La texturation du fil peut être réalisée par mise en oeuvre d'un procédé de
25 texturation quelconque consistant à soumettre le fil à une torsion sur lui-même par application d'une force de torsion. Les conditions du procédé de texturation sont déterminées selon les techniques habituelles, en fonction de la méthode et du matériel utilisés pour la mise en oeuvre de celui-ci. Après avoir subi cette torsion, les contraintes sont supprimées et le fil conserve une déformation permanente qui forme une frisure. Ainsi,
30 le fil texturé peut être obtenu par une texturation dit "Brochette" ou par friction par utilisation de disques de friction, par exemple en céramique, procédé de texturation appelé "Fausse Torsion".

Le fil ainsi obtenu peut être utilisé pour la fabrication de surfaces textiles comme par exemple, pour la fabrication de surfaces textiles par les procédés classiques tels
35 que flocage, tissage, ou tricotage. Ainsi, à titre d'exemple, le fil de l'invention peut être utilisé comme fil de trame pour la réalisation d'une surface par tissage, les autres fils de chaîne pouvant être un fil polyamide ou polyester classique ou pour la réalisation de surfaces textiles tricotées notamment pour la confection de bas et collants.

Selon une caractéristique de l'invention, le fil est obtenu par filage d'une composition comprenant un copolymère tel que défini précédemment. Cette composition peut également comprendre des additifs, charges ou autres polymères utilisés de manière classique dans le domaine de la fabrication de fils. La nature des additifs est déterminée en fonction de l'utilisation finale du fil. Ainsi, ils peuvent être, à titre d'exemple, des additifs de stabilité thermique, lumière, des matifiants ou analogues.

Selon l'invention, le motif à caractère thermoplastique du polymère a, pour formule, au moins l'une des formules générales (I), (I') ou (II)



dans lesquelles :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents représentent des groupements hydrocarbonés comprenant de 2 à 18 atomes de carbone.

Dans un mode préféré de l'invention, R_1 , R_2 représentent des groupements hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou ramifiés comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, R_1 représentant avantageusement un groupement polyméthylène comprenant 2, 3, 4, 5, 9, 10 ou 11 atomes de carbone et R_2 représentant avantageusement un groupement polyméthylène comprenant 5, 6, 10 ou 11 atomes de carbone.

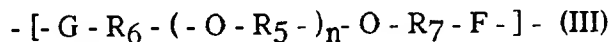
En outre, le copolymère convenable pour l'invention peut comprendre plusieurs motifs différents conformes soit à la formule (I), et/ou à la formule (I'), et/ou à la formule (II).

Ainsi, les motifs à caractère thermoplastique répondant aux formules (I), et/ou (I'), sont avantageusement les motifs correspondant aux polyamides PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 4.6, PA 10.6.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 représente un radical phénylène comprenant des liaisons libres en position para ou méta, R_4 représentant un radical polyméthylène comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

Les motifs de formule II sont généralement les motifs des polyesters utilisés dans la fabrication de fil, fibre ou film tel que le polytéréphtalate de propylène glycol, le polytéréphtalate d'éthylène glycol, le polytéréphtalate de tétraméthylène glycol ou analogue.

Le copolymère constituant les fils de la présente invention comprend également au moins un motif à caractère élastomère de formule générale (III) :



5 dans laquelle :

- R_5 , R_6 , R_7 identiques ou différents représentent des groupements hydrocarbonés comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,
- G , F identiques ou différents représentent les groupements O ; CO ou NH
- n est un nombre compris entre 2 et 50.

10 R_5 comprend dans les modes de réalisation préférés de l'invention un nombre de carbone égal à 2, 3 ou 4 atomes de carbone.

Selon une autre caractéristique de l'invention la masse molaire des motifs de formule (III) est comprise entre 250 et 3000, de préférence entre 400 et 2000.

15 Les copolymères convenables pour l'invention peuvent être appelés des polyétheramides ou polyétherestéramides quand ils comprennent des motifs de formules (I), et/ou (I') et (III), et des polyétheresters quand ils comprennent des motifs de formules (II) et (III).

20 Ces copolymères peuvent être obtenus par réaction entre un oligomère ou un prépolymère avec des terminaisons acides, comprenant des motifs de formules (I), et/ou (I') ou (II) et des terminaisons acides, avec un polyoxyalkylène diamine ou son sel ou un polyoxyalkylène diol ou son ester comprenant des motifs de formule (III).

25 Les oligomères ou prépolymères sont obtenus selon les procédés classiques de fabrication des polyamides ou des polyester avec contrôle du degré d'avancement de la polymérisation pour obtenir un oligomère ou prépolymère de poids moléculaire désiré, et un excès du monomère acide pour obtenir des terminaisons acides. Cet excès de monomères acides peut être avantageusement remplacé par addition d'un diacide différent dudit monomère.

Ces oligomères ou prépolymères ont de préférence un poids moléculaire compris entre 300 et 15000.

30 Dans un autre mode de fabrication de copolymères de l'invention, les polyoxyalkylènes diamines ou leurs sels ou polyoxyalkylène diols ou leurs esters comprenant des motifs de formule (III) sont mélangés avec les monomères correspondant aux motifs de formules générales (I), (I') ou (II).

35 Ces procédés de fabrication peuvent être mis en oeuvre en présence ou non de solvants.

On peut également utiliser un mélange de polyoxyalkylène diamines ou polyoxyalkylène diols.

Les polyoxyalkylènes diamines convenables pour l'invention sont par exemple, les composés commercialisés sous le nom commercial "JEFFAMINE" par la
5 Société Texaco.

Ces procédés de fabrication ne sont donnés qu'à titre d'illustration et sont largement décrits dans la littérature, notamment dans les brevets cités précédemment.

Les copolymères obtenus présentent avantageusement une viscosité suffisante, par exemple supérieure à 500 poises à la température de filage, pour permettre
10 un filage en milieu fondu, sous des vitesses relativement élevées, par exemple supérieures à 1000 m/min, avantageusement comprises entre 2000m/min. et 5000 m/min..

Le filage de ces polymères peut être réalisé selon les techniques connues de filage des filaments polyamide ou polyester, à savoir le polymère comprenant des additifs ou non est filé, en voie fondue, à travers une filière comprenant une pluralité de trous de
15 section déterminée en fonction de la forme de la section du filament à produire.

Généralement, les filaments ainsi obtenus sont refroidis et rassemblés en un ou plusieurs faisceaux comprenant un nombre déterminé de filaments pour produire des fils.

Les fils ainsi obtenus sont renvidés sur une bobine. Ces opérations peuvent être réalisées en une seule étape ou en plusieurs étapes. En outre, différents ensimages, tels
20 que des ensimages lubrifiants, peuvent être déposés sur le fil ou les filaments de manière connue en soi.

Les fils subissent un premier étirage sous la filière avant d'être rassemblés en faisceau. Ils peuvent être directement renvidés sur une bobine, le taux d'étirage étant alors égal au rapport de la vitesse de la bobine de renvidage à celle d'écoulement du polymère
25 dans la filière. Dans un autre mode de fabrication des fils, ceux-ci sont soumis à des étirages supplémentaires après avoir été rassemblés, par exemple sur des bancs d'étirage, le taux d'étirage étant alors la somme des taux d'étirage appliqués au fil d'une part avant le rassemblement des filaments en faisceaux et d'autre part après ce rassemblement. Les étirages sur le fil après rassemblement peuvent être réalisés, à froid ou à chaud, avant le
30 renvidage ou après celui-ci.

Comme indiqués précédemment, la vitesse de filage et les étirages éventuels subséquents sont déterminés pour appliquer un taux d'étirage global au fil ne générant pas ou une très faible cristallisation de la matière synthétique. Ces données sont déterminées par des expériences successives et dépendent de la nature du copolymère constituant la
35 matière synthétique.

Les fils de l'invention sont soumis à un procédé de texturation pour leur donner un gonflant ou augmenter leur volume apparent et leur élasticité.

Les conditions de mise en oeuvre de la texturation, notamment la température, la vitesse et le couple de torsion sont déterminées en fonction de la nature du copolymère, de la méthode et du matériel utilisé selon des techniques connues de l'homme du métier, pour obtenir une texturation optimale avec un minimum de casses et un maximum de stabilité. Toutefois, conformément à l'invention le fil doit subir un étirage lors de la texturation pour provoquer la cristallisation du copolymère constituant la matière synthétique. Cet étirage est fonction de la nature du copolymère et des conditions utilisées pour l'obtention du fil plat dans les procédés de filage et d'étirage. En outre, dans un mode préféré de l'invention on dépose une huile de lubrification sur le fil selon un taux pondéral avantageusement supérieur à 5 %, pendant le procédé de texturation.

Ainsi, les fils texturés conformes à l'invention comprennent avantageusement au moins 5 % en poids d'ensimage.

Ces fils texturés sont notamment utiles pour la réalisation de surfaces textiles, par exemple, par tricotage ou tissage. Ces fils peuvent être utilisés seuls ou en association avec des fils textiles en matière synthétique tels que fil polyamide, fil polyester, fil acrylique, fil PVC, fil viscose artificielle ou analogue, des fils en matière naturelle telle que coton, lin ou analogue.

Ils peuvent également être associés avec des fils apportant une caractéristique particulière à la surface textile, tels que des fils conducteurs de l'électricité comme des fils de carbone, en métal, des fils élastiques tels que les fils en élasthane.

Un autre objet de l'invention sont les surfaces textiles comprenant des fils conformes à la présente invention qui se caractérisent par un toucher particulier différent de celui obtenu avec les fils en matière synthétique ou artificielle connus. Ce toucher se rapproche de celui des matières naturelles comme la soie, par exemple. Ceci a notamment été observé pour des surfaces textiles obtenues par tissage avec un fil de chaîne en polyamide et un fil de trame en copolymère conforme à la présente invention, notamment avec des fils ayant un titre au brin supérieur à 2 dtex.

Ces toucher et aspect particuliers ont également été trouvés pour des surfaces textiles obtenues par tricotage de fils texturés conformes à la présente invention.

Les surfaces textiles obtenues avec des fils texturés conformes à l'invention présentent des propriétés thermiques et de surface différentes de celles des surfaces textiles obtenues avec des fils synthétiques connus tels que fils polyamides, fils polyesters. Ces propriétés ont été déterminées par utilisation du Système d'Evaluation Kawabata, également appelé KES-F et décrit dans la référence "Objective Specification of Fabric Quality, Mechanical Properties and Performance" de Kawabata et al. publiée dans "The Textile Machinery Society of Japan, Osaka, 1982.

Ainsi, des surfaces textiles teintes conformes à l'invention obtenues notamment, par tricotage de fils texturés de titre 22dTex 7 brins (22/7) présentent une effusivité supérieure à $0,1 \text{ J/cm}^2/\text{s}$, une résistivité calorifique supérieure à $25 \text{ J/cm}^2/\text{s}$. Ces propriétés thermiques sont élevées par rapport aux valeurs obtenues pour des surfaces textiles tricotées et teintes avec des fils en polymère conventionnel.

Ces propriétés thermiques élevées pourraient être corrélées avec la sensation de chaleur constatée par l'échantillon de personnes qui ont porté des bas ou collants pour un test au porter qui sera décrit ci-dessous. Toutefois cette remarque n'est qu'une hypothèse et ne limite pas la portée de l'invention. Ainsi, une surface textile ne présentant pas une sensation de chaleur au porter, mais présentant des propriétés thermiques correspondant à celles décrites ci-dessus est dans le cadre de l'invention.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les surfaces textiles tricotées ci-dessus présentent un coefficient de frottement supérieur à 0,5, de préférence supérieur à 0,6. Ce coefficient de frottement est mesuré par le système Kawabata précipité sur une surface tendue.

Par ailleurs, selon une autre caractéristique de l'invention les surfaces textiles tricotées obtenues avec les fils texturés de l'invention présentent une régularité de la dimension des mailles remarquables et qui ne peut être obtenue avec des fils texturés en polymères thermoplastiques. Cette régularité se traduit par des populations de mailles présentant des dimensions d'aires de tête et de pied sensiblement constantes. Par population de mailles on entend les mailles obtenues avec des fils identiques et selon un procédé de tricotage identique.

D'autres buts, détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et d'illustration et des figures données en annexe, dans lesquelles :

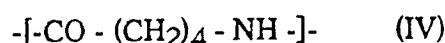
- la figure 1 représente schématiquement la texture d'un fil texturé conforme à la présente invention et réalisé par filage et texturation du copolymère A,
- la figure 2 représente schématiquement la texture d'un fil texturé conforme à la présente invention et réalisé par filage et texturation du copolymère C,
- la figure 3 représente schématiquement la texture d'un fil texturé conforme à la présente invention et réalisé par filage et texturation de Polyamide 6.6.,
- la figure 4 représente une photographie avec grossissement de 30 fois des mailles d'une surface textile obtenue par tricotage circulaire à quatre chutes avec des fils texturés de la figure 2,

- la figure 5 représente une photographie avec grossissement de 30 fois des mailles d'une surface textile obtenue par tricotage circulaire à quatre chutes avec des fils texturés de la figure 1, et

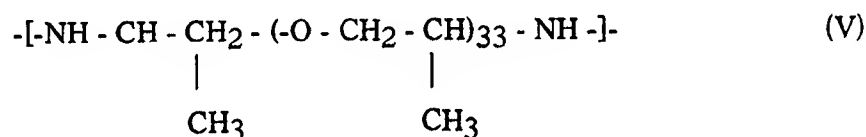
5 - la figure 6 représente une photographie avec grossissement de 30 fois des mailles d'une surface textile obtenue par tricotage circulaire à quatre chutes avec des fils texturés de la figure 3.

On décrira ci-dessous un exemple de préparation d'un copolymère conforme
10 pour la fabrication des fils de l'invention.

Ce polymère comprend des motifs de formule (IV)



15 et des motifs de formule (V)



20

Ce copolymère est obtenu par addition dans un réacteur de 201,2 parties en poids de caprolactame avec 72,980 parties en poids d'un polyoxypropylène diamine commercialisé par la Société Texaco sous la dénomination "JEFFAMINE D-2000", 2,687 parties en poids d'acide adipique et comme catalyseur de l'acide phosphoreux.

25 On ajoute également un stabilisant thermique tel que le composé commercialisé par la Société Ciba-Geigy sous le nom IRGANOX 1010, dans une proportion de 1,25 parties en poids.

Cette masse réactionnelle est maintenue sous balayage d'un gaz inerte tel que l'azote, et chauffée à une température de 148°C sous une pression autogène de 400
30 KPa.

On continue à chauffer sous pression jusqu'à une température de 242°C, tout en éliminant les produits volatils par distillation.

Après avoir ramener la pression à une valeur proche de la pression atmosphérique, on maintient le mélange pendant 1 heure à 260°C, puis pendant 40 minutes
35 sous une pression réduite à la même température pour obtenir un degré de polymérisation déterminé. Ce degré de polymérisation est contrôlé par la mesure de la viscosité de la masse réactionnelle.

Le copolymère ainsi obtenu est coulé puis granulé et lavé à l'eau et enfin séché.

Le copolymère obtenu présente une température de fusion de 219°C, une température de cristallisation de 150°C, et une viscosité mesurée sur une solution à 0,5 % dans le méta-crésol à 25°C de 103 ml/g.

Le copolymère comprend une concentration pondérale en motif élastomère de formule (V) égale à 30 %.

Plusieurs copolymères conformes à l'invention ont été utilisés pour la fabrication de fil.

Le copolymère est fondu à une température de l'ordre de 260°C puis injecté dans une filière comprenant 2x7 trous de diamètre 0,34 mm, sous une pression de 8 MPa à 10 MPa et une température de filière de 260°C. Les filaments après rassemblement en faisceaux pour la formation de 7 brins, refroidissement et dépose d'un ensimage lubrifiant sont renvidés sur une bobine à une vitesse de l'ordre de 3100 m/min. avec une faible tension de renvidage.

Les conditions de filage pour trois polymères sont rassemblées dans le tableau ci-joint

Tableau 1

Polymère	Température de fusion °C	Température de filière °C	Vitesse de renvidage m/min.	Taux d'étirage
A	219	288	4200	231
B	175	268	3100	222
C	205	260	2000	228

Polymère A : copolymère fabriqué selon l'exemple précédent

Polymère B : copolymère comprenant comme motif thermoplastique le motif du polyamide 12 (PA12) et comme motif élastomère un polyoxytétraméthylène diol avec un rapport pondéral de motif élastomère au motif thermoplastique égal à 30%.

Polymère C : copolyétherester comprenant comme motif thermoplastique un téréphtalate de tétraméthylène glycol et comme motif élastomère un polyoxytétraméthylène diol avec un rapport pondéral de motif élastomère au motif thermoplastique égal à 30%.

Par taux d'étirage, on entend le rapport entre la vitesse de renvidage d'un fil et la vitesse d'écoulement du polymère fondu dans les orifices de la filière d'extrusion. Ce

taux d'étirage est le taux d'étirage global du fil avant texturation, c'est à dire il comprend d'une part l'étirage subi par le fil en sortie de filière pendant sa solidification, et d'autre part, le ou les étirages subséquents appliqués au fil solidifié. Ces étirages subséquents peuvent être effectués à froid ou à chaud, directement en sortie de filière, comme dans les procédés

5 à étirage intégré, ou après un premier renvidage du fil.

Les fils obtenus présentent les caractéristiques rassemblées dans le tableau ci-joint :

Tableau 2

Fil	Polymère	Module de Young cN/Tex	Ténacité cN/Tex	allongement %	Titre dTex
A1	A	75	18,5	66,7	28,1
B1	B	64	23,1	110	28,6
C1	C	34	16,5	138	27,3

10

Une analyse thermique différentielle de ces fils montrent que le copolymère est sous forme amorphe

Ces fils ont été texturés dans un procédé de texturation par friction appelé 'fausse torsion', utilisant une broche de texturation comprenant des disques en céramique selon une vitesse de texturation de 300 m/min. à une température de l'ordre de 150°C, sous
15 un taux d'étirage de l'ordre de 1,3 et un D/Y de 2. La texturation a été réalisée avec un surhuilage de l'ordre de 6%.

Les fils texturés présentent les caractéristiques suivantes :

20

Tableau 3

Fil	Polymère	Contrainte cN/Tex	Ténacité cN/Tex	allongement %	Titre dTex
A1	A	26	20,2	29	24,9
B1	B	46,5	27,3	70	24
C1	C	37,6	21,1	77,7	22

Ces propriétés sont les propriétés dynamométriques du fil, elles représentent donc les propriétés du matériau constituant le fil.

La texture des fils texturés obtenus avec les fils plats A1 et C1 est illustrée par les figures 1 et 2.

5 Ces figures montrent que la cohésion du fil texturé est élevée et qu'il ne présente qu'un faible nombre de boucles. De plus, ces boucles sont de dimensions faibles.

Ainsi, un fil texturé conforme à l'invention présente, de manière apparente un diamètre sensiblement constant sur toute sa longueur. Cette caractéristique peut être quantifié par le rapport entre le diamètre \underline{D} maximum apparent du fil et le diamètre \underline{d}
10 moyen apparent.

Par diamètre \underline{D} maximum apparent on entend le diamètre d'une enveloppe cylindrique dans laquelle serait circonscrit l'ensemble du fil, boucles incluses.

Par diamètre \underline{d} moyen apparent, on entend le diamètre d'une enveloppe cylindrique dans laquelle serait circonscrit l'ensemble du fil, boucles exclues.

15 Dans le cas du fil des figures 1 et 2 ce rapport est inférieur à 2.

La figure 3 illustre la texture d'un fil texturé obtenu à partir de Polyamide 6.6. La différence de texture entre ce fil et les fils de l'invention est évidente. Pour ce fil à base de PA 6.6 le rapport des diamètres $\underline{D}/\underline{d}$ est voisin de 4.

Des surfaces textiles ont été réalisées par tricotage de ces fils texturés selon
20 un procédé classique de tricotage pour la fabrication de bas ou collants, c'est à dire un tricotage circulaire avec armure JERSEY/400 aiguilles sur un métier MATEC HS à partir de quatre chutes (2 tors S/2 tors Z).

Les surfaces ainsi obtenues ont été teintes et traitées selon les techniques habituelles de teinture et traitement tel que adoucissage des tricots pour bas et collants.

25 Les structures des tricots obtenus avec respectivement les fils texturés A1 et C1 sont illustrées aux figures 4 et 5. La figure 6 illustre, à titre comparatif, la structure d'un tricot obtenu selon le même procédé de tricotage avec des fils texturés en PA6.6.

Les mailles du tricot conforme à l'invention présentent une régularité dimensionnelle remarquable. Ainsi, la dimension des ailes, pied et tête des mailles est
30 sensiblement constante sur toute la surface du tricot, dans le cas illustré.

Bien entendu, une surface tricotée peut comprendre plusieurs types de mailles ou des mailles dont les dimensions sont différentes car les conditions de tricotage ont été modifiées formant ainsi plusieurs population de mailles. Toutefois, avec des fils de l'invention chaque population de mailles d'une surface tricotée présente une dimension de
35 mailles régulière et constante.

Les bas fabriqués ont également été testés par un échantillon de 35 personnes pour réaliser un test au porter et apprécier les caractéristiques de cette nouvelle surface textile.

- Ce test a été réalisé en donnant, en aveugle, aux personnes concernées plusieurs paires de bas dont une était conforme à l'invention, les autres correspondaient à des surfaces textiles classiquement utilisées pour cette application telles que du voile en polyamide 6.6 ou un bas contenant du polyamide 6.6 en mélange avec du fil élasthane. Ces
- 5 bas ont été obtenus à partir de fils présentant des titres identiques.

Les personnes devaient qualifier la sensation du contact peau/tricot lors de trois opérations distinctes, à savoir la sensation avec la main, lors de l'enfilage du bas et au porter. les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous. Les pourcentages représentent le nombre de personnes ayant perçu la même sensation.

10

Tableau 4

OPERATION	SENSATION	BAS EN FIL A2 (fils de titre 22/7 / section ronde)	BAS EN VOILE PA66 (idem)	BAS EN PA66 ÉLASTHANE (idem)
MAIN	nouvelle (1)	Oui : 84 %	Non : 63%	Non : 100%
	chaude	72 %	13 %	40 %
	froide	4 %	47 %	40 %
	sans	24 %	47 %	20 %
ENFILAGE	chaud	72 %	20 %	40 %
	froid	4 %	53 %	50 %
	sans	24 %	27 %	10 %
	douceur	soyeux : 68 % 2 nd peau : 28 % sans : 4 %	2 nd peau : 34 % gommeux : 8 % rêche : 34 % sans : 24 %	2 nd peau : 50 % gommeux : 30% rêche : 20 %
PORTER		soyeux : 68 % 2 nd peau : 28 % sans : 4 %	2 nd peau : 40 % gommeux : 0 % rêche : 46 % sans : 4 %	2 nd peau : 40 % gommeux : 50% rêche : 10 %

(1)cette remarque indique que le toucher à la main du produit conforme à l'invention ne correspond à aucun toucher ressenti par les personnes avec les surfaces habituelles.

En outre, les impressions générales sur ces produits ont porté sur le facteur de la sensation du contact avec la peau. L'impression générale caractérisant chaque article est la suivante :

5 - Pour les bas obtenus avec les fils conformes à l'invention 75 % des personnes les caractérisent par une sensation de toucher très agréable .

- Pour ceux en voile PA66, la caractéristique la plus relevée est le caractère rêche au toucher .

- Enfin, pour les bas en mélange PA66 et élasthane, 50 % des personnes les caractérisent par leur bonne élasticité .

10 Les surfaces textiles ont également été testées selon le système KES-F de Kawabata.

Les mesures effectuées ont permis d'évaluer les propriétés thermiques, et de surface du tricot.

15 A titre de comparaison une surface textile tricotée et teinte selon le même procédé a été réalisée avec du fil PA 6.6.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

- Propriétés thermiques :

Tableau 5

POLYMERE	EFFUSIVITE J/cm ² /s		RESISTIVITE J/cm ² /s
	chiffon	au porter	chiffon
A	0,110	0,107	26,3
B	0,109	0,107	27,0
C	0,105	0,125	27,0
PA 6.6	0,09	0,086	22,5

20

L'effusivité en J/cm²/s est mesurée sous 9 cm², à une tension de 1 gf/cm² et une différence de 10°C .

25 La position "au porter" signifie que le tricot est tendu à l'extensibilité correspondant à celle d'un porter réel, tandis que la position "chiffon" signifie qu'une légère tension est appliquée sur le tricot, uniquement pour son maintien .

La résistivité en J/cm²/s est mesurée sous 25 cm² et une différence de température de 10°C

Ces valeurs nettement plus élevées que pour le tricot en PA 6.6 peuvent être significatives de l'effet de fraîcheur instantanée observée lors du test au porter, et la sensation de chaleur.

5 - Propriétés de surface :

Le coefficient de frottement a été déterminé avec un frotteur de 5 x 5 mm, une vitesse de déplacement de 1 mm/s et une charge de 50 gf. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

10

Tableau 6

POLYMERES	COEFFICIENT DE FROTTEMENT	
	Chiffon	Au porter
A	--	0,74
B	0,65	0,66
C	0,41	1,00
PA 6.6	0,32	0,39

Ces résultats du test au porter et du système KAWABATA montrent la nouvelle sensation et les nouvelles caractéristiques des surfaces textiles obtenues avec des fils conformes à la présente invention .

15

Revendications

1. Fil texturé en matière synthétique caractérisé en ce qu'il est obtenu par texturation d'un fil plat réalisé à partir d'une composition comprenant au moins un
 5 copolymère constitué d'au moins un motif à caractère élastomère et d'au moins un motif à caractère thermoplastique, le pourcentage en poids de motif élastomère étant compris entre 10 et 40 %, celui en motif thermoplastique étant compris entre 60 et 90 %, et en ce qu'il présente un rapport entre son diamètre \underline{D} maximum apparent et son diamètre \underline{d} moyen apparent compris entre 1 et 2,5.

10

2. Fil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport précité des diamètres est inférieur à 2.

15

3. Fil selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est obtenu par texturation d'un fil plat amorphe et, en ce que la cristallisation du fil est provoquée par l'étirage appliqué à celui-ci dans le procédé de texturation.

20

4. Fil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 5% en poids d'un agent d'ensimage sur sa surface.

25

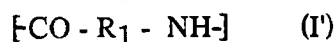
5. Fil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage pondéral de motifs élastomères est compris entre 15 et 30 %, celui des motifs thermoplastiques étant compris entre 70 et 85 %.

30

6. Fil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le motif thermoplastique a pour formule générale (I) ou (I') :



35



dans lesquelles :

R_1 , R_2 , identiques ou différents représentent des groupements hydrocarbonés comprenant de 2 à 18 atomes de carbone.

40

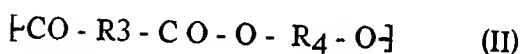
7. Fil selon la revendication 6, caractérisé en ce que R_1 , R_2 représentent des groupements aliphatiques linéaires comprenant de 4 à 12 atomes de carbone.

8. Fil selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le copolymère comprend plusieurs motifs différents de formule générale (I) et/ou (I').

9. Fil selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que R₁ est un groupement polyméthylène comprenant 2, 3, 4, 5, 9, 10 ou 11 atomes de carbone.

10. Fil selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que R₂ est un groupement polyméthylène comprenant 5, 6, 10 ou 11 atomes de carbone.

11. Fil selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le motif thermoplastique a pour formule générale (II)

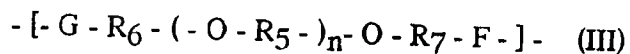


dans lesquelles :

R₃, R₄, identiques ou différents représentent des groupements hydrocarbonés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone.

12. Fil selon la revendication 11, caractérisé en ce que R₃ représente un radical phénylène comprenant les liaisons libres en position para ou méta et, R₄ représente un radical polyméthylène comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

13. Fil selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le motif élastomère a comme formule (III)



dans laquelle :

- R₅, R₆, R₇ identiques ou différents sont des groupements hydrocarbonés comprenant de 1 à 12 atomes de carbone
- G, F identiques ou différents représentent les groupements O, CO ou NH
- n est un nombre compris entre 2 et 50.

14. Fil selon la revendication 13, caractérisé en ce que R₅, R₆ et R₇ sont des groupements polyméthylènes comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

15. Fil selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le motif élastomère de formule (III) a un poids moléculaire compris entre 250 et 3000, de préférence 400 à 2000.

16. Fil selon l'une des revendications 14 à 15, caractérisé en ce que R_5 comprend 2, 3 ou 4 atomes de carbone.

5 17. Fil selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il est obtenu par texturation selon le procédé Fausse Torsion

18. Fil selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la texturation est réalisée par le procédé dit "Brochette".

10

19. Surface textile caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un fil selon l'une des revendications 1 à 18.

15 20. Surface textile selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par tissage avec comme fil de trame un fil selon l'une des revendications 1 à 18.

21. Surface textile selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle est constituée de fils selon l'une des revendications 1 à 18, et obtenue par tricotage.

20 22. Surface textile selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle présente une effusivité supérieure à $0,1 \text{ J/cm}^2/\text{s}$.

23. Surface textile selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce qu'elle représente une résistivité calorifique supérieure à $25 \text{ J/cm}^2/\text{s}$.

25

24. Surface textile selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisée en ce qu'elle présente un coefficient de frottement supérieur à 0,5, de préférence supérieur à 0,6, mesuré sur surface tendue.

30



FIG. 1



FIG. 2

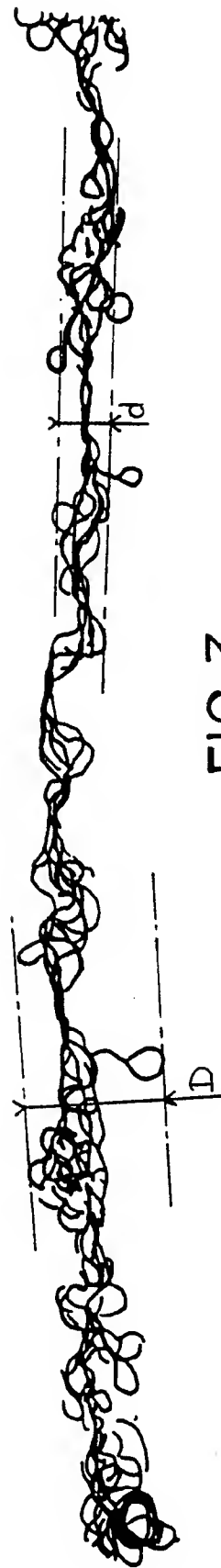


FIG. 3

2 / 2

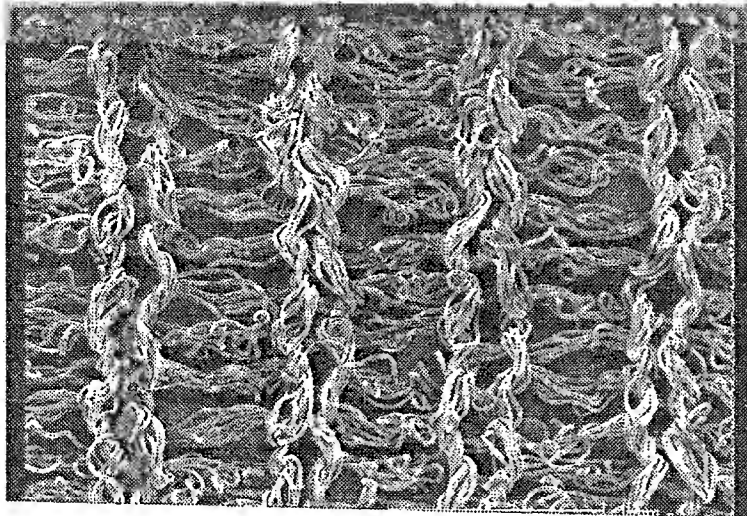


FIG. 4

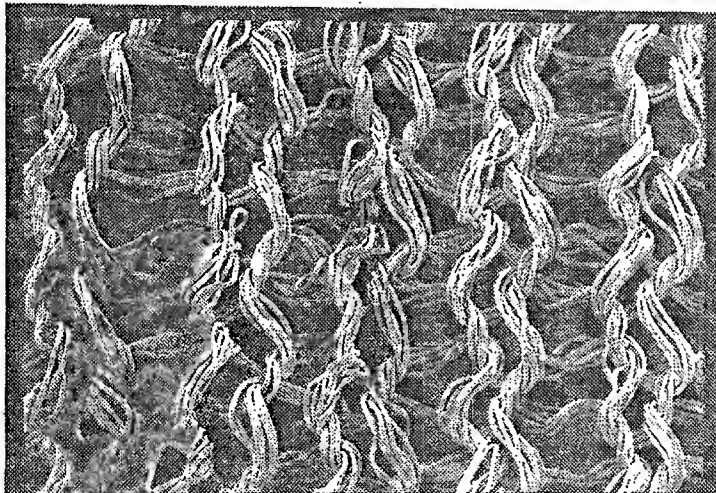


FIG. 5

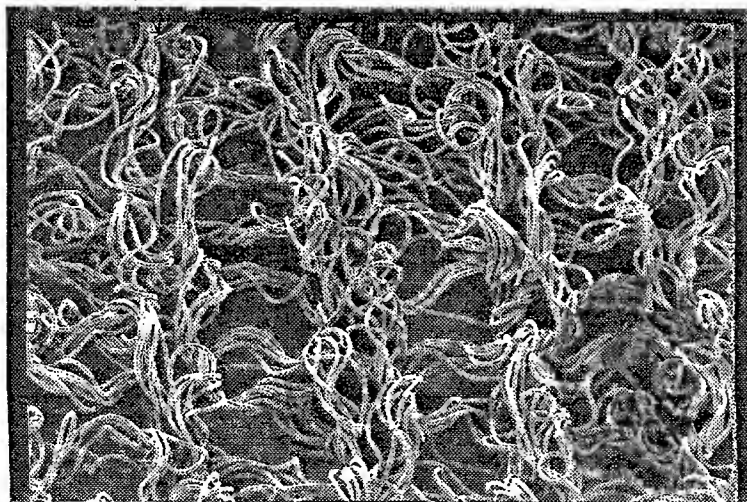


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: al Application No

PCT/FR 94/00361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 D01F6/82 D01F6/86 D02G1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 D01F C08G D02G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,89 04885 (VISCOSUISSE S.A.) 1 June 1989 see the whole document -----	1-24



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1994

Date of mailing of the international search report

22.07.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8904885	01-06-89	DE-A- 3873521	10-09-92
		DK-B- 168452	28-03-94
		EP-A, B 0343204	29-11-89
		JP-T- 2502201	19-07-90
		US-A- 5313776	24-05-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 94/00361

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 D01F6/82 D01F6/86 D02G1/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 D01F C08G D02G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	W0,A,89 04885 (VISCOSUISSE S.A.) 1 Juin 1989 voir le document en entier -----	1-24

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Juillet 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22. 07. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016





Fonctionnaire autorisé

Tarrida Torrell, J

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 94/00361

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME**Publication number:** WO9423101**Publication date:** 1994-10-13**Inventor:** BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR);
RATTAGGI FRANCIS (FR)**Applicant:** NYLSTAR S A (FR); BARTHELEMY PASCAL (FR);
COQUARD JEAN (FR); RATTAGGI FRANCIS (FR)**Classification:****- international:** **D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02; D01F6/78; D02G1/02;**
(IPC1-7): D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02**- European:** D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02B1**Application number:** WO1994FR00361 19940330**Priority number(s):** FR19930004094 19930401**Also published as:** EP0692040 (A0)
 EP0692040 (B1)
 ES2112534T (T3)**Cited documents:** WO8904885[Report a data error here](#)**Abstract of WO9423101**

Synthetic yarns made from a copolymer including thermoplastic and elastomeric units. The thermoplastic units are polyamide and/or polyester units whereas the elastomeric units are polyethylene glycol units. The resulting yarns may be textured and used to produce fabric surfaces with special properties such as a soft feel comparable to that of fabric surfaces made from natural or artificial yarns.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Family list6 family members for: **WO9423101**

Derived from 5 applications

[Back to WO9423101](#)**1 No title available**

Inventor:

Applicant:

EC:

IPC:

Publication info: **DE69408531D D1** - 1998-03-19**2 TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME**

Inventor: BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); (+1)

Applicant: NYLSTAR (FR)

EC: D01F6/82; D01F6/86; (+1)

IPC: **D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02** (+5)Publication info: **DE69408531T T2** - 1998-07-30**3 TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME**

Inventor: BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); (+1)

Applicant: NYLSTAR (FR)

EC: D01F6/82; D01F6/86; (+1)

IPC: **D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02** (+5)Publication info: **EP0692040 A1** - 1996-01-17**EP0692040 B1** - 1998-02-11**4 TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME**

Inventor: BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); (+1)

Applicant: NYLSTAR

JEAN (FR); (+1)

EC: D01F6/82; D01F6/86; (+1)

IPC: **D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02** (+5)Publication info: **ES2112534T T3** - 1998-04-01**5 TEXTURED SYNTHETIC YARN AND FABRIC SURFACES CONTAINING SAME**

Inventor: BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); (+1)

Applicant: NYLSTAR S A (FR); BARTHELEMY PASCAL (FR); (+2)

EC: D01F6/82; D01F6/86; (+1)

IPC: **D01F6/82; D01F6/86; D02G1/02** (+5)Publication info: **WO9423101 A1** - 1994-10-13Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

LIST OF CITING DOCUMENTS2 documents citing **WO9423101**[Back to WO9423101](#)**1 METHOD FOR PRODUCTION OF NON-WOVEN SURFACES**

Inventor: DURAND ROLAND (FR); BORDES BERTRAND (FR); (+2) **Applicant:** RHONE POULENC CHIMIE (FR); DURAND ROLAND (FR); (+3)
EC: C08G69/02; C08G69/36; (+7) **IPC:** **C08G69/02; C08G69/36; C08G69/40** (+28)
Publication info: **WO2005080471** - 2005-09-01

2 Production of non-woven surfaces, e.g. surface coatings or linings, involves melt-extrusion of an electrically conductive thermoplastic polymer composition, followed by pneumatic aspiration and deposition on a support

Inventor: BORDES BERTRAND; DURAND ROLAND; (+2) **Applicant:** RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES (FR)
EC: D04H3/02; C08L53/00; (+2) **IPC:** **C08L53/00; D01F1/09; D04H3/02** (+14)
Publication info: **FR2865480** - 2005-07-29

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide